

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-502301

(43) 公表日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 9 C 3/06	P B T	9363-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願平6-503733
(86) (22) 出願日	平成5年(1993)5月10日
(85) 翻訳文提出日	平成6年(1994)11月11日
(86) 国際出願番号	P C T / U S 9 3 / 0 4 5 3 2
(87) 国際公開番号	W O 9 3 / 2 3 4 8 1
(87) 国際公開日	平成5年(1993)11月25日
(31) 優先権主張番号	8 8 2 , 1 7 4
(32) 優先日	1992年5月11日
(33) 優先権主張国	米国 (U S)
(31) 優先権主張番号	0 1 5 , 2 0 5
(32) 優先日	1993年2月9日
(33) 優先権主張国	米国 (U S)

(71) 出願人	エイベリ デニソン コーポレイション アメリカ合衆国 91103 カリフォルニア, バサディーナ, ノース オレンジ グロー ブ プールバード 150
(72) 発明者	メイッカ, リチャード ジー. アメリカ合衆国 01776 マサチューセッ ツ, サドバリー, グッドマンズ ヒル ロー ド 199
(72) 発明者	ベノイト, デニス アール. アメリカ合衆国 02895 ロードアイラン ド, ウームソケット, ホールシー ロード 59
(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エンボス模様付き金属質薄片顔料を製造する方法

## (57) 【要約】

エンボス模様付きの、細分された薄い、光輝な金属箔片を調製する方法であって、本方法は、キャリヤシート of 少なくとも一面にエンボス模様付き剥離表面42を形成し、剥離表面に金属皮膜を金属皮膜がエンボス模様と合致するように付着し、剥離表面を可溶化し、金属皮膜をキャリヤシートから除去し、そして薄い金属皮膜を25～50ミクロン範囲の平均直径を有するエンボス模様付き薄片に細分することを包含する。皮膜はまた光学的スタックの形態をとることができる。

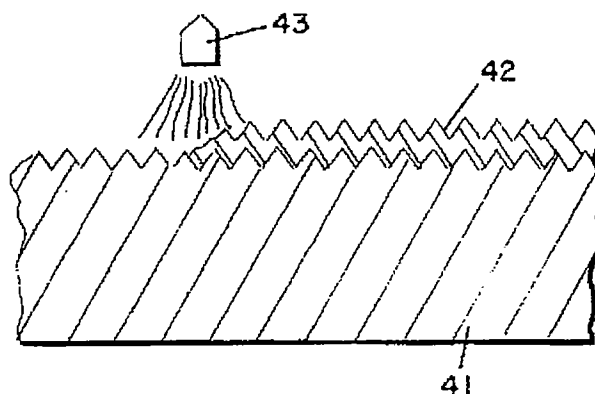


Fig.3

**【特許請求の範囲】**

1. 細分化された金属薄片であって、各々が少なくとも一つのエンボス模様付き表面を有している細分化された金属薄片を調製する方法であって、

(a) 第1側面と第2側面とを備えるキャリヤシートを用意する段階と、

(b) 前記キャリヤシートの少なくとも一方の側面に内面と外面とを具備しそしてエンボス模様を備える剥離コーティングを被覆する段階と、

(c) 前記剥離コーティングの外面に金属を内面と外面とを有する皮膜の形態で付着し、該金属薄膜の内面を前記剥離コーティングの外面におけるエンボス模様と合致せしめる段階と、

(d) 前記剥離コーティング及び金属皮膜を有するキャリヤシートを剥離環境に通して、該剥離コーティングを該金属皮膜及びキャリヤシートから該金属皮膜構造を損壊することなく分離せしめる段階と、

(e) 前記金属皮膜を前記キャリヤシートから寸断された形態で除去し、前記剥離コーティングを実質上含まない金属薄片を生成しそして該金属薄片を該金属と非反応性である溶剤中で回収する段階と、

(f) 前記金属薄片を顔料片に細断する段階と  
を包含する細分化された金属薄片を調製する方法。

2. キャリヤシートの少なくとも一側面がエンボス模様

を有しそして剥離コーティングの外面におけるエンボス模様が該キャリヤシートのエンボス模様の浮き出し模様である請求項1の方法。

3. 剥離コーティングがその外面を同時にエンボス模様付けする被覆手段によりキャリヤシートに被覆される請求項1の方法。

4. 剥離コーティング層が刻印可能な状態でキャリヤシートに被覆されそして該剥離コーティング層の外面が該層がまだ刻印可能な状態にある間にエンボス模様付けされる請求項1の方法。

5. キャリヤシートへの剥離コーティングの被覆に続いて、剥離コーティング層の外面が軟化手段により刻印可能とされそして該外面がエンボス模様付けされる請求項1の方法。

6. 金属が、アルミニウム、クロム、銅、鋼、銀、金、ニクロム、ニッケル及びその合金から成る群から選択される請求項1の方法。

7. 剥離コーティング層が0.25～5.0ポンド剥離コーティング／連／キャリアシート一侧の量においてキャリアシートに被覆される請求項1の方法。

8. 剥離コーティング層が0.75～1.50ポンド剥離コーティング／連／キャリアシート一侧の量においてキャリアシートに被覆される請求項1の方法。

9. 金属皮膜が250～450 Åの量において被覆される請求項1の方法。

10. 剥離環境が剥離コーティングを溶解する溶剤を含んでいる請求項1の方法。

11. 顔料薄片が約25～50ミクロンの範囲の平均寸法を有している請求項1の方法。

12. 金属がアルミニウムである請求項1の方法。

13. キャリヤシートがポリエチレンテレフタレートから形成される請求項1の方法。

14. 剥離コーティングがポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、塩素化ゴム、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ニトロセルロース、セロファン、メチルメタクリレート、アクリル系共重合体、脂肪酸、ワックス、ガム、ゲル並びにその混合物、共重合体及び多重重合体から成る群から選択される請求項1の

方法。

15. 金属皮膜が金属を蒸発せしめそしてそれを凝縮せしめることにより付着される請求項1の方法。

16. キャリヤシートが金属皮膜を取り除くために1～2%引き伸ばされる請求項1の方法。

17. 金属皮膜を除去する段階がエアナイフを使用して実施される請求項1の方法。

18. (g) 段階(f)からの金属顔料片を更に濃縮して5～15%の固形分濃

度を生成する段階と、

(h) 顔料片を約10～20ミクロンの範囲の直径寸法片に減寸する段階と

を更に含む請求項1の方法。

19. 剥離コーティングを可溶化する溶剤と非反応性溶剤とが同じである請求項1の方法。

20. 剥離コーティングを可溶化する溶剤と非反応性溶剤とが一つの溶剤バットと一緒に収納される請求項1の方法。

21. 剥離コーティングを可溶化する溶剤と非反応性溶

剤とが第1バット及び第2バットのそれぞれ収納され、第2バットが第1バットに対して有益に予備選択された位置に配列されている請求項1の方法。

22. 金属薄片を減寸する段階が金属薄片を超音波分散することにより行われる請求項1の方法。

23. 顔料片を減寸する段階が顔料片を超音波分散することにより行われる請求項18の方法。

24. 10～50ミクロンの長い方の寸法と10～50ミクロンの短い方の寸法及び250～450Åの厚さを有するエンボス模様付き金属シートから成る製品。

25. 細分されたエンボス模様付き金属薄片を調製する方法であって、

(a) キャリヤ表面にエンボス模様を形成する段階と、

(b) 該キャリヤ表面に金属層を該金属層が前記エンボス模様と合致した模様を有するように被覆する段階と、

(c) 前記キャリヤ表面から金属層を分離する段階と、

(d) 前記金属層をエンボス模様付き薄片に減寸する段階と

を包含するエンボス模様付き金属薄片を調製する方法。

26. 剥離コーティングがシートの第1側面に揮発性キ

ャリヤ中0.1～10容積%固形分の形で被覆される請求項1の方法。

27. 剥離コーティングがシートの第1側面に揮発性キャリア中0.5～1.5容積%固形分の形で被覆される請求項1の方法。

28. 剥離コーティングが揮発性キャリア中の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体として被覆される請求項1の方法。

29. 剥離コーティングが投影キャリア表面積の平方m当り0.01～1gの固形分において被覆される請求項1の方法。

30. 剥離コーティングが投影キャリア表面積の平方m当り0.05～0.15gの固形分において被覆される請求項1の方法。

31. 第2剥離コーティングが金属皮膜の外面に被覆されそして第2の金属皮膜が該第2剥離コーティング上に付着される請求項1の方法。

32. 細分化された薄片であって、各々が少なくとも一つのエンボス模様付き表面を有している細分化された薄

片を調製する方法であって、

(a) 第1側面と第2側面とを備えそして少なくとも一方の側面がエンボス模様を有するシートを用意する段階と、

(b) 前記エンボス模様上に光学的効果のある材料を内面と外面とを有する薄膜の形態で付着し、該薄膜の内面を該エンボス模様と合致せしめる段階と、

(c) 前記材料薄膜を有するシートを剥離環境に通して、該薄膜を該シートから該材料構造を損壊することなく分離せしめる段階と、

(d) 前記材料薄膜を前記シートから寸断された形態で除去して材料薄片を生成し、そして該材料薄片を該材料と非反応性である溶剤中で回収する段階とを包含する細分化された金属薄片を調製する方法。

33. 光学的効果のある材料が金属である請求項32の方法。

34. 光学的効果のある材料が光学的スタックである請求項32の方法。

35. 光学的効果のある材料が光学的効果のある材料の複数の層から成る請求項32の方法。

36. 光学的効果のある材料が光学的に変化しうる多層

薄膜干渉スタックである請求項32の方法。

37. (a) キャリヤと、

(b) エンボス表面を備える顔料薄片

を包含する組成物。

38. (a) キャリヤと、

(b) 機械読み取り可能な画像を呈するエンボス表面を備える顔料薄片

を包含する組成物。

39. 画像がバーコードである請求項38の組成物。

40. 画像がホログラフバーコードである請求項38の組成物。

41. 物体に複数の薄片を固定し、その場合少なくとも複数の薄片の各々が機械読み取り可能な画像を有していることを特徴とする機械により物体を判別する方法。

**【発明の詳細な説明】**

エンボス模様付き金属質薄片顔料を製造する方法

関連出願への言及

本出願は1992年5月11日出願の米国特許出願番号07/882, 174号の部分継続出願である。

発明の分野

本発明は、エンボス模様付き金属質薄片顔料を製造する方法及び印刷インキやコーティングにおいてのこれら顔料の使用に関するものである。特には、本発明は、エンボス模様付きの、薄い、光輝な、金属質薄片顔料に係る。

発明の背景

装飾のための金属コーティングの使用ははるか昔にさかのぼる。しかし、金属質顔料が工業的に重要となったのはここ100年以内である。歴史的には、金その他の金属で被覆された表面の価値は、美観的に優れた光沢のある金属質仕上げのみならず、そうした表面コーティングが任意の他の利用可能な型式のコーティングよりも部材の経時的なまた屋外曝露による損壊に一層よく耐えることができる点にある。金その他の金属の高いコストは、適当な薄い薄層を製造することを困難化たらしめそして金属質コーティングの使用は宝石、陶磁器その他の

芸術品に限定された。わずか数千分の一インチの厚さである金属の薄層乃至コーティングを製造するためには、すでに極めて薄いシートに打ち叩いた延性金属を使用して開始することが必要であった。これらシートはその後動物の皮を間に挟んで生成する箔が使用されるに十分薄くなるまで更に打ち叩かれた。この過程中、薄い薄層の縁は破断して小さな破片となる。その後、これら小さな薄い破片を乾燥油と混合することにより、連続金属シートに見間違える程の仕上げが得られることが見いだされた。大規模にこの型式の仕上げを使用して制作した芸術家たちは、その金属顔料を細かい金属メッシュを介して薄く打ち叩いた金属を擦ることにより調製した。

1800年代の半ば、ベセマー (Bessemer) は、金属質フレーク顔料を製造するための最初の実用的なそして経済的な方法を生み出した。これは、適当な光沢

の金属シートを型打ちするか若しくは打ち叩きそして後シートをフレークに減寸し、それらを等級付けそして収集するものである。

チャールズホール (Charles Hall) 及びポールヘルルールト (Paul Herroult) は、個別に、実用的なアルミニウム溶練プロセスを発明し、アルミニウムを工業的な生産量において得ることを可能ならしめた。アルミニウムは、技術的にベセマープロセスに適応しうるが、その欠点は広範囲の混合比率にわたって空気と爆発性混合物を形成することであった。

1925年に、エベレットホール (Everett Hall) は、安全でそして優れたアルミニウムフレーク顔料を製造するための多数の特許を取得した。このホールプロセスは、湿式ボールミルを使用するものであるが、アルミニウム減寸を溶解状態の潤滑剤を含有する塗料シンナーの存在下で実施した。潤滑剤は細かいフレークの熱凝集を防止するために使用されそして潤滑剤の選択が形成されるフレークの型式を決定した。このプロセスにおいては、微細な粉末化されたアルミニウムからの爆発の危険は最小限とされそして大規模の工業的な製造プロセスが開発された。この発明の結果の一例が、ニューヨークのジョージワシントン橋の構造部分を被覆するべく1931年に使用された塗料である。

現代になって、メタリックコーティングは、従来からのアルミニウムフレークと粉末顔料を使用することにより得られた。これらはインキとして形成されそして印刷法により被覆された。金属質顔料は、金属蒸気の凝縮、電気めっき、直接的な真空スパッタリングにより得られ、また箔薄片から変換された。従来からのアルミニウム顔料を使用するコーティングは灰色であり、最高でも非常に反射性の低いコーティングであった。このコーティングは代表的に高価であり、プロセスは制御困難であり、プロセス自体が大量連続コーティングプロセスに向かない。メタリックコーティング組成物及び金属質顔料を製造するための方法が、マクアドウ (McAdow) への米

国特許第2, 941, 894、そしてまた同じマクアドウ (McAdow) への米国特許第2, 839, 379号並びにヘイケル (Heikel) への米国特許第4, 116



， 710号に開示されている。

代表的なアルミニウム顔料製造を例示する図が、J.Wiley & Sonsの「Pigment Handbook」 Vol. 1の799頁の図16並びにAicoa Aluminum Pigments Products Data (1976年7月) F A 2 C-1節「Powder and Pigments」の5頁における図5に記述されている。

上述したようにして調製されたアルミニウム顔料は、塗料、エナメル、ラッカー及び他のコーティング組成物並びに技術において使用された。従来からのアルミニウム顔料の細かさの等級は、250ミクロン(50メッシュ)のような比較的粗い粒から約44ミクロン(325メッシュ)までの範囲をとる。

従来からのアルミニウム及び金属顔料の欠点は、ずんぐりしたナゲット状であることである。従来形状の異なった粒寸のアルミニウム顔料を含有するコンポジションを調合するに際して、30重量%もの高い濃度が通常である。アルミニウム顔料粒子の形状により、粒子はインキ或いは塗料ビヒクルの表面から乾燥後突き出る傾向があり、乾燥したコーティングが擦られるとき起こる「ダスティング」と呼ばれる現象をもたらし、それにより金属残渣の一部を除去する。加えて、顔料粒子は平坦に横たわらずそして無秩序に分布するから、被覆面は通常一

様ではなく、従って重ね塗りを必要とする。追加的な欠点は、減寸工程に伴うミリングであり、ここで金属の本来の光輝さは劣化しそして金属は灰色の外観をとるようになる。

これら伝統的な方法におけるこれら欠点の多くは、ソル・レビン (Sol Levine) らの米国特許第4, 321, 087号に記載される方法により大旨解決された。ソル・レビンらの方法は、極めて平滑な(鏡状)表面を有する非常に薄く、光輝な金属フレークを製造する。このフレークは優れた顔料として機能しそして適正に使用されるとき金属様或いは鏡様光学効果を呈する。

並行しての開発において、回折模様とエンボス模様並びにホログラフの関連分野が、それらの美観的な且つ実用的な視覚効果により広範囲に実用化され始めた。一つの非常に望ましい装飾効果は、回折格子により創出される玉虫色の視覚効果である。この驚くべき視覚効果は、サー・ジョン・バートン (Sir John Barto

n)、英国王立造幣局長(1770年頃)によるものであるが、周囲光が回折格子からの反射によりその色成分に分解されるときに起こる。回折格子は、反射面に密接してそして規則正しく離間した溝(単位cm当り5,000~11,000溝)が浮き出るとき形成される。

近年、回折格子技術は2次元ホログラム画像の形成に使用され、これは見ている人に3次元画像の印象を与える。このホログラム画像技術は非常に魅力的な影像を形

成することができる。更に、ホログラム画像は模造品の撃退するのに広い用途を見出した。

最初の回折格子は、特殊な「罫線作製器(ruling engine)」を使用して研磨された金属表面に離間したラインを近接してそして一様に刻むことにより形成された。続いて、原型回折格子表面に成型性材料を押しつけて付形することにより原型回折格子を再製するための技術が開発された。もっと最近になって、熱可塑性フィルムが、フィルムの表面を熱軟化せしめそして後軟化した表面に回折格子或いはホログラム画像を付与するエンボス模様付けローラを通すことによりエンボス模様付けされた。この方式で、連続長のシートが表面を回折格子或いはホログラム画像で装飾されうる。ポリマーの装飾表面は時として追加処理なく回折格子の光学効果が起こるに十分に反射性である。しかし、一般には、充分なる光学効果を生むにはポリマー表面のメタライジングを必要とする。本出願目的には、用語「回折格子」は回折格子技術に基づくホログラム画像をも含むものである。

本発明の一般的目的は、非常に薄い、光輝なエンボス模様付け金属質顔料を迅速にそして廉価に製造する方法を提供することである。

本発明のまた別の目的は、従来型式のバーコード表示或いはホログラムバーコード表示のような機械読取可能な画像でエンボス模様付けされた金属質フレークを提供することである。

本発明のまた別の目的は、エンボス模様付けされた金属質顔料を迅速にそして廉価に連続的に製造する方法を提供することである。

本発明のまた別の目的は、薄い、光輝なエンボス模様付け金属質顔料を提供することである。

本発明の更に別の目的は、本発明の薄い、光輝なエンボス模様付け金属質顔料を含有するコーティング及び印刷用配合物を提供することである。

本発明の別の目的は、安全用途に有用なエンボス模様付きの有機或いは金属フレークを提供することである。

本発明のこれら及び他の目的、特徴及び利点は図面と併せての本発明の次の詳細な説明から明らかとなろう。

#### 発明の概要

本発明の目的は、キャリヤシートの少なくとも一表面上に或いはその上方にエンボス模様付き表面を形成する方法により達成される。エンボス模様付き表面はその後メタライズされて、そのエンボス模様に沿う薄い金属薄膜を形成する。金属薄膜はその後エンボス模様付き表面から剥離されそして顔料フレークに細分化される。

好ましい方法において、剥離コーティングがキャリヤシートの少なくとも一側に連続的に被覆される。剥離コーティングの外表面はエンボス模様付けされるか若しくは回折模様をつけられる。このエンボス模様は、キャリヤ上に既に存在するエンボス模様の浮き出し表示として形

成しうるし、或いは剥離コーティングがキャリヤに被覆されるに際して剥離コーティングに形成することができる。別様には、剥離コーティングは平滑な状態で被覆されそして後エンボス模様がすぐ続いて若しくは間を置いて爾後に形成される。金属蒸気が、剥離コーティングのエンボス模様付き外表面に薄膜の形態で凝縮せしめられる。上面に剥離コーティング薄い金属膜を有するキャリヤシートはその後、剥離コーティング或いはキャリヤシートを溶解する溶剤システムに通され、金属膜の大半をその上のエンボス模様を壊すことなくキャリヤシートから離して溶剤中に浮遊せしめる。残りの薄い金属膜はその後キャリヤシートから非反応性液体媒体中にぬぐい取られ、ここで激しい攪拌或いは超音波により細かい顔料薄片に分散せしめられる。金属質顔料フレークはその後濃縮されそしてコーテ

イング及び印刷組成物に配合される。

同じ態様で、本発明は、光学スタックを形成するために剥離コーティングに光学的効果のある複数の材料の層を被覆することを意図する。そうしたエンボス模様付き光学スタックを有するシートはシートとして使用されうるし或いは顔料に減寸されうる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の金属顔料を製造するための方法のブロック図である。

第2図は、本プロセスの概略図である。

第3図は、本発明の原理を使用するエンボス模様付けプロセスの概略図である。

。

第4図は、第2のエンボス模様付けプロセスの概略図である。

第5図は、第3のエンボス模様付けプロセスの概略図である。

第6図は、第4のエンボス模様付けプロセスの概略図である。

#### 発明の詳細な説明

本発明の全体的な特徴は、本発明の段階を概念的に表すフローチャートである第1図を考察することにより最適に具体化されうる。段階1において、キャリアシートがプロセスに導入される。代表的に、シートは實際上、長尺のロール〜ロールベルト或いは連続ベルトである。段階2において、キャリア上にエンボス模様付き剥離表面が形成される。これは、キャリアに一体でありうるし或いはキャリア上の別個の層の形態をとりうる。重要なことは、剥離表面がエンボス模様付けされていなければならないそしてその上に形成される金属皮膜を保持しそして後に剥離させることができることである。段階3において、金属皮膜が剥離表面上に金属皮膜が剥離表面上のエンボス模様と合致する態様で形成される。段階4において、剥離表面は、溶解され、金属皮膜とキャリアを互

いに分離させる。段階5において、皮膜は、好ましくはインキ顔料として最適の寸法に細分化される。段階6において、顔料即ちフレークはインキのような有用な組成物を形成するべく適合性のある成分と混合される。

第2図を参照すると、キャリアシート11は、巻体12から連続的に繰り出されそしてコーター（塗布器）13に剥離コーティング溶液を通して送られ、ここで剥離コーティング14がキャリアシート11の少なくとも一側に被覆される。コーター13の上流側のステーション31及び／或いはコーター13の下流側のステーション32が、剥離コーティングの外面に（前者では、キャリアシートを通して）エンボス模様を付与するプロセスを表す。例えば、好ましい具体例においては、ステーション31は単なる遊びロールとされるが、ステーション32は剥離コーティングの外面にそれが軟化状態にある間にエンボス模様付けするエンボスロールとされる。コーティング付きキャリアシート15はその後、真空メタライジング装置16に通されそして薄い金属皮膜がコーティング付きキャリアシートの少なくとも一方のエンボス模様付き剥離表面に付着される。真空メタライジングの当業者にはわかるように、段階16は第2図に概念的に示されるようなラインにおいて連続的にではなくバッチ方式で実施される。金属皮膜被覆キャリアシート17は剥離コーティングが可溶である溶剤を収納する剥離装置18に通される。剥離コーティングを溶解された金属

皮膜付きキャリアシートは、ローラ19を経由して溶剤22を収納する室21内の適当なワイパ（拭き取り器）20を横切る。ワイパ20は金属皮膜を薄いフレークとして完全に除去しそして浄化されたキャリアシートは再度巻き取られる。金属フレーク即ち顔料は、溶剤22中で収集されそしてポンプ23により沈降タンク24、24'に送り込まれる。

キャリアシート11はポリエステルフィルム、例えばマイラー（Mylar商標）のようなポリエチレンテレフタレートシート或いは他の適当なシートでよく例えばセロファンやポリプロピレン或いは紙でさえ使用できる。

適当な剥離コーティングは、エンボス模様付け可能であり（適時）そして容易に可溶化されそしてその上に金属皮膜を付着することのできる材料を含む。そうした剥離コーティングの例としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、塩素化ゴム、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体、ニトロセルロース、メチルメタクリレート、アクリル系共重合体、脂肪酸、ワックス、ガム、ゲル及び

その混合物を挙げる事ができる。加えて、シリコンオイルや脂肪酸塩のような5%までの非粘着性（接着性）添加剤をエンボス模様付け用酸として添加することができる。剥離コーティングの被覆は、コーティング材料を適当な溶剤に解かしそして生成する液体を片面或いは両面に500～1000 ft<sup>2</sup>/分の工業的に適当な速度で一様な薄いコーティングを塗布するよ

う装備された標準的な連続ロールコーティング機を使用して被覆することにより行われる。適当な機械は、バージニア州、リッチモンドのインターロト社（Inta-Roto Inc.）により製造される「Two Position Rotogravure Coater and Drying Tunnel」のような汎用目的の、ロール～ロール繰出／巻き取りシステムを装備するロートグラビアコーターである。最適の結果は、剥離コーティングを0.1～5.0ポンド／連（ream）、好ましくは約1.0～2.0ポンド／連（3,000 ft<sup>2</sup>）被覆することにより得られる。

本発明の重要な部分は、キャリヤシートの外面へのエンボス模様の形成である。キャリヤシートのエンボス模様付き表面上に直接メタライジングを行うことは可能であるが、エンボス模様付きの別の剥離コーティング上にメタライズすることにより結果は大幅に改善される。これを達成するのに実質上4つの方式が存在する。方式1は、あらかじめエンボス模様を付けたキャリヤシート上に剥離コーティングを置くと同時にエンボス模様を形成することと関与する。方式2は、平滑なキャリヤシート上に剥離コーティングを置くと同時にエンボス模様を形成することと関与する。方式3は、剥離コーティングの状態に著しい変化が起こる前に剥離コーティングのすぐ続いてのエンボス模様形成と関与する。方式4は、剥離コーティングが著しい状態変化を受けた後の爾後エンボス模様形成と関与する。

代表的な方式1の方法は、第3図に概略示されるシステムと関与する。キャリヤシート41は片面乃至両面に永久的なエンボス模様を持っている。剥離コーティング42は、キャリヤシートの表面で皮膜形成能のある適当な液体から選択される。即ち、剥離材料は、アプリーケータ43による皮膜形成後、一様な厚さの薄

層を形成し、これはエンボス模様を含めてキャリヤシート表面を追従する。このようにして、キャリヤシート上のエンボス模様は剥離コーティング42の外面上に浮き出されそして複製される。

適正量の剥離コーティングは、予備被覆コーティング液体、例えば揮発性キャリヤ中の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体における固形分容積%の範囲として表示されうる。その有用範囲は0.1~10%であり、好ましい範囲は0.5~1.5%である。

剥離コーティングの量はまた、キャリヤシートが平坦であるとして計算してのキャリヤシート表面積、即ち投影面積の単位 $m^2$ 当りの固形分のg数として表示されうる。その有用範囲は0.01~1であり、好ましい範囲は0.05~0.15である。

代表的な方式2のシステムは、第4図に示されるように、液体インキタンク53及び54、即ち汎用目的のロートグラビアコーター或いはリバースロール或いはエンボス模様付き印刷用ローラによりキャリヤシート51に剥離コーティング52を被覆することと関与する。

代表的な方式3のシステムは、キャリヤシート61にコーティングタンク64から溶解状態乃至熔融状態の剥離コーティング62を被覆しそして後コーティングがまだ刻印可能な間にエンボス模様付けを行うことと関与する。第5図は、まだ柔らかいコーティングをエンボス模様付けするエンボス模様付けロール63を示す。

代表的な方式4のシステムは、コーティング72が安定化することを可能ならしめる、即ちコーティングが溶液乃至分散液として被覆されるならそれを乾燥せしめそしてコーティングが溶融物として被覆されるならそれを凝固せしめることを可能ならしめる。その後、第6図に示すように、必要なら、剥離コーティングは再度刻印可能な状態とされそしてエンボス模様がつけられる。第6図において、剥離コーティング72は溶液としてタンク74からキャリヤシート71被覆されそして加熱ランプ75が溶剤を追い出し、同時にコーティングを軟化せしめるので、コーティングはエンボス模様付けロール73によりエンボス模様付けされ

うる。

好ましくは上述した技術を使用して形成される模様（パターン）は、代表的に3つの型式の物である。型式1は、玉虫色のような望ましい光学効果を示す様々の回折及び／或いはホログラフパターンである。これらは装飾用途のために使用されうるが、贋物防止用途をも有している。これは、バーコードとして機能する機械読取可能なパターンを含む。型式2は、光学的な拡大下のみで

目視しうる小さな画像を含む。これらは、贋物防止用途において非常に有用でありうる。型式3は、光学的な拡大下のみで目視しうる小さなホログラフ画像を含む。これは、ホログラフバーコードのような機械読取可能な画像を含む。これらもまた贋物防止用途において非常に有用でありうる。

エンボス模様付き表面が形成された後、コーティング付きキャリヤシート15は真空メタライジング装置16を通されそして金属皮膜が剥離コーティングの片面乃至両面に付着される。付着金属皮膜の厚さは、100～500 Åの範囲でありそしてウェブ速度並びに蒸発速度を決める所要電力により制御される。付着のための適当な光輝金属として、アルミニウム、クロム、銅、鋼、銀及び金を挙げることができる。贋物防止用途において特に関心があるのは、ニクロム或いはニッケルの高度に不活性な合金である。

金属の蒸発は、誘導加熱、抵抗加熱、電子ビーム及びスパッタリングのような標準的な方法を使用して実施される。付着金属皮膜の厚さは光輝な薄片を得るのに重要である。最大限の薄層性状を得るには極めて一様な薄い皮膜が必要である。アルミニウム薄片の望ましい連続反射性を得るためには、皮膜の最も好ましい厚さは250～450 Åである。最適の厚さは使用される金属に依存して変化されよう。

所望なら、薄い金属皮膜を付着したキャリヤシートは

その長さの約1～2%張力下で引き伸ばされて、金属表面にクラックを形成せしめる。このプロセスは、促進（energizing）と呼ばれそして爾後の剥離工程を2倍促進する。



金属皮膜被覆キャリアシート17はその後、剥離コーティングを可溶化する溶剤を収納する溶剤タンク18に通される。剥離コーティングを可溶化するための適当な溶剤の例としては、アセトン、塩化メチレンのような塩素化溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、ブチルアセテート等を挙げることができる。

金属皮膜被覆キャリアシートは、溶剤タンクを通過しそして一連のロール19を越えて、キャリアシートからゆるい金属箔片を除去するエアーナイフ20或いは適当なワイパーを横切る。エアーナイフは、溶剤と同じ室18内に配置されうるが、通常は第2図に示すように、溶剤22を収納する別個の室21内に配置される。溶剤22はタンク18内の溶剤と同じ溶剤となしうる。溶剤が金属顔料と非反応性であることが必須である。適当なエアーナイフは、約90PSIの圧縮空気源に嵌着される中空チューブから形成されうる。ノズル或いは細かい穴が横方向にその長さに沿って等間隔で機械加工され、組立時空気噴射が移動しているキャリアシートに対して接面方向に噴射されるようになされる。エアージェットはキャリアシート上の残存しているすべての残留金属フ

レークを除去する。エアーナイフはまた、湿ったキャリアシートに対する乾燥機構としても作用し、それにより再巻取を助成する。加えて、再巻取前に、キャリアシートから残存金属及び剥離コーティング両方を完全に除去するために蒸気脱脂技術を使用することが望まれよう。蒸気脱脂はまた、残存金属フレークから残留箔コーティングを取り除く。空気は、周囲温度でも良いし、冷やしてもよいし、最適効率のために加熱してもよい。

タンク18内の溶剤は、飽和するまで使用されうる。溶剤はその後、コーティング材料を含有する溶液から回収される。コーティング材料はそれが適正に高純度化されるなら爾後のコーティング操作において再使用されうる。

溶剤中に分散した顔料は、剥離タンク21に置いて沈降せしめられるか或いはポンプ23により沈降タンク24、24'に移送されるか或いは薄い光輝金属顔料の濃縮液が得られるように遠心機に通される。

金属顔料はその後、約25~50ミクロンの平均直径を有する小片に破断され

る。顔料を適正寸法に減寸するための好ましい手段は、超音波作用により作動しそして顔料の酷奇な表面の反射性を損なわないソノレータ（超音波分散機）である。適当な超音波分散機は、コネチカット州、ストラトフォードにあるソニック社（SonicCorp.）により製造されているトリプレックス・ソノレータ・システム（Triplex Sonolator System）、モデル

A HP、タイプA、デザイン150である。

25～50ミクロンの直径を有する薄い、光輝な金属顔料はその後5～15%の顔料固形分まで濃縮される。濃縮顔料はその後スプレイラッカー或いは印刷インキに配合されうる。

しかし、金属顔料をまず例えばメチルセロソルブとの溶剤交換を行い続いて遠心機で更に濃縮して固形分が約10%において収集されるようにすることにより更に濃縮することが好ましいことが見出された。濃縮物は、1.0～5.0重量%の金属を金属濃度においてラッカー或いは印刷インキ配合物とされる。個々の顔料フレークに存在する、無秩序配向であり、主に2次元であるエンボス模様は、それが回折パターン或いはホログラムであるなら、ユニークな玉虫色効果を創出する。光学的拡大下で、個々のフレークとそれらのエンボス模様が判別できる。

本方法において得られた金属皮膜は、市販の金属箔の光輝さ、反射性光沢及び隠蔽力に類似している。単層の薄層フレークの自然な配向により、エンボス加工された場合でも、少量の顔料が非常に大きな表面積を覆う。

次の例は上述した本発明の実施態様を例示する。

#### 例1

次の態様でアルミニウム含量を製造した。トルエン中10%ポリスチレンを含む剥離コーティングを1/2ミル厚さのマイラー（商標名）キャリヤシート上に工業用ロールコーター上の200ラインロートグラビアロールを使用して被覆しそして乾燥し、キャリヤシート上にポリスチレンの光沢のある皮膜を残した。この皮膜をその後ポリスチレンの軟化温度を超える170℃に加熱しそして剥離コ

ーティングの外表面を回折模様を有するエンボス模様付けロールを使用して刻印することによりエンボス模様付けした。ロール表面は剥離コーティングの軟化温度未満に冷却しそしてキャリヤシートに等しい表面速度で駆動した。エンボス模様付けした剥離コーティング付きキャリヤシートをその後  $300 \pm 200 \text{ \AA}$  厚さのアルミニウム皮膜を付着する真空ロールコーター上でメタライズした。メタライズした剥離コーティング付きキャリヤシートを剥離器に通し、約0.1重量%のアルミニウムフレーク濃度を有するアルミニウムフレーク懸濁液を回収した。剥離プロセスで使用する溶剤は50%トルエン及び50%メチルエチルケトン (MEK) からなった。アルミニウムフレーク含有懸濁液をその後沈降せしめそして約6%固形分まで更に濃縮した。生成した薄片は回折の光学効果を示しそして光学的拡大下で各薄片が

その表面にエンボス模様付けされた回折模様を有していることが確認された。

### 例 2

1/2 ミル厚さのマイラー (商標名) キャリヤシート上に工業用ロールコーター装置において100ラインロートグラビアロールを使用して10%ポリスチレン溶液を被覆した。第2の溶融ポリエチレンコーティングをエンボス模様付き印刷用ローラによりポリスチレンの上面に続いて被覆し、これにより第2コーティングの外表面にエンボス模様を付けた。コーティング付きキャリヤシートを  $300 \pm 150 \text{ \AA}$  のアルミニウムでメタライズしそしてメタライズしたキャリヤシートを高温のヘプタンから成る浴中で剥離した。金属箔片はその後6%固形分アルミニウムまで濃縮した。生成した薄片は回折の光学効果を示しそして光学的拡大下で各薄片がその表面に塩ボス模様付けされた回折模様を有していることが確認された。

### 例 3

1/2 重量%のダウ・コアニング (Dow Corning) Q4 シリコンオイル (乾燥ポリスチレンに対して) をコーティングにフィルムへの被覆前に添加したことを除いて例1を繰り返した。エンボス模様付けは非常に容易に達成された。生成薄片は例1により得られたのと同じで

あった。

#### 例 4

メタライズ後、金属をトルエン中にポリスチレンを溶解した1%溶液で被覆しそして乾燥し、続いて再エンボス模様付けすることなく再メタライズしたことを除いて例1を繰り返した。第2メタライズ後、エンボス模様はまだ外面にはっきりと見えた。2重メタライズコーティング付きキャリヤシートを剥離装置に通しそして約0.1重量%のアルミニウムフレーク濃度を有するアルミニウムフレーク懸濁液を回収した。剥離プロセスで使用した溶剤は50%トルエン及び50%メチルエチルケトン (MEK) からなった。アルミニウムフレーク含有懸濁液をその後沈降せしめそして約6%固形分まで更に濃縮した。生成した薄片は回折の光学効果を示しそして光学的拡大下で各薄片がその表面にエンボス模様付けされた回折模様を有していることが確認された。この場合には、例1の場合の2倍もの多量のフレークが得られたが、ただ1回のエンボス模様付け段階を使用しただけである。

#### 例 5

エンボス模様付けローラにおける模様がマトリックス即ち三角形状記号、各片15ミクロンそして浮き上がり高さ1ミクロン、であることを除いて例1を繰り返す。

た。三角形は約10ミクロン離間しそして2次元に一定の繰り返し模様で配列した。生成するフレークは玉虫色を示さなかったが、100倍の拡大下で個々のフレークに記号が明瞭に認められた。

#### 例 6

1/2ミル厚さのセロファンキャリヤシートを約1.0ポンド/連 (ream) の量においてトルエンに溶かしたアクリル共重合体で被覆した。共重合体コーティングをその後エンボス模様付けした。このコーティング付きキャリヤシートを続いて $350 \pm 100 \text{ \AA}$ のアルミニウムでメタライズし、50%トルエン、40%MEK及び10%アセトンからなる溶液で剥離した。アルミニウムフレークは容易に剥れそして光輝であった。生成した薄片は回折の光学効果を示しそして光学

的拡大下で各薄片がその表面にエンボス模様付けされた回折模様を有していることが確認された。

#### 例 7

1/2 ミル厚さのポリエステルキャリアシートに市販の機械において 50% MEK 及び 50% トルエン中にメチルメタクリレート樹脂及びアクリル系共重合体の混合物を分散せしめてなる剥離コーティングを約 1.0 ポンド/連 (ream) / 側の量において被覆した。コーティング付きシートをその後エンボス模様付けしそして後銅で

400 Å 厚さにメタライズした。剥離コーティングを塩化メチレンで可溶化しそして薄い光輝な銅薄片を収集した。生成した薄片は回折の光学効果を示しそして光学的拡大下で各薄片がその表面にエンボス模様付けされた回折模様を有していることが確認された。

#### 例 8

1/2 ミル厚さのポリエステルキャリアシートの両面に約 1.25 ポンド/連のポリスチレンをトルエン中に分散せしめた分散液を被覆した。コーティング付きキャリアシートをその後エンボス模様付けしそして後両面を  $350 \pm 100$  Å 厚さのアルミニウムでメタライズした。メタライズしたキャリアシートを 45% MEK、45% トルエン及び 10% アセトンから成る溶剤中に剥離コーティングを溶解することにより剥離した。薄いアルミニウム薄片を溶剤混合物中に回収した。生成した薄片は回折の光学効果を示しそして光学的拡大下で各薄片がその表面にエンボス模様付けされた回折模様を有していることが確認された。

#### 例 9

1/2 ミル厚さのマイラー (商標名) キャリヤシートに市販の被覆器において約 1.0 ポンド/連 (ream) / 側の量において被覆し、その後エンボス模様付けしそして後  $350 \pm 100$  Å 厚さのクロムでメタライズした。

50% MEK 及び 50% トルエンでポリスチレン剥離コーティングを可溶化しそしてクロム薄片をキャリアシートから剥した。生成した薄片は回折の光学効果を

示しそして光学的拡大下で各薄片がその表面にエンボス模様付けされた回折模様を有していることが確認された。

#### 例10

先の例の各々から得られた生成物を遠心機内に置きそして13,000~16,000rpmにおいて5分間回転した。浮遊物を除去したとき約10~20重量%顔料の顔料濃度が得られた。生成した薄片は回折の光学効果を示しそして光学的拡大下で各薄片がその表面にエンボス模様付けされた回折模様或いは記号模様を有していることが確認された。

#### 例11

例7のプロセス処理から得た先の例の各々の金属顔料を21のギャップオリフィスを使用するソノレータ（超音波分散器）に通した。薄片の少なくとも90%を調査した結果、25~50ミクロン直径の範囲の周囲寸法を有していることが見出された。もちろん、薄片の厚さは約350±100Åのままであった。これら金属顔料を約10%まで更に濃縮しそして超音波分散器に通しそして10~20ミクロン範囲の顔料寸法にまで一様に減寸した。生成した薄片は回折の光学効果を示しそして光学

的拡大下で各薄片がその表面にエンボス模様付けされた回折模様或いは記号模様を有していることが確認された。

#### 例12

例11に従って処理した例10のアルミニウム顔料を次の配合成分を有する印刷用インキに配合した：

	量
アルミニウム顔料（固形文ベース）	5 g
ニトロセルローズ	1 g
ステアリン酸	5 g
メチル／エチルセロソルブ 60%／40%	93.5 g

300ラインスクリーンローラを使用し、その後約180°Fにおける光沢鋼ローラでカレンダー仕上したこの配合組成の印刷用インキは、表面が回折模様の

光学効果（玉虫色）を示しそして光学的拡大下で各薄片に模様が存在を確認したことを除いて、積層ボードに高温スタンピング用箔或いはアルミニウム箔を被覆したのと同じ効果を示した。

### 例 13

本発明方法に従って製造されたアルミニウム顔料を次の配合を有するスプレイラッカーに含めた：

	量
アルミニウム顔料	1 g
アクリルバインダー	0.5 g
湿潤剤	0.1 g
メチル／エチルセロソルブ	98.4 g
50%／40%	100.0 g

この配合物をベースとする1ガロンのラッカーは従来型式のスプレイ装置を使用するとき約350,000～400,000平方インチのスプレイ表面を好適にもたらしことが見出された。生成製品は、積層ボードに高温スタンピング用箔或いはアルミニウム箔を被覆したのと同じ効果を示した。

最大限の被覆効果並びに印刷、コーティング、ラッカー及び塗料製品における相溶性、適合性を得るためには高反射性皮膜を得るべく細かい粒子寸法が通常必要とされるが、他の目的には大きめの金属箔片を使用することが可能である。超音波分散を軽減もしくは排除することにより、低めの濃度の顔料においてきらきらと光るスパークル様効果を得ることが可能であり、そして生成する材料は或る種の用途に対して好適である。

本発明のインキにおいて用途を持つような特定の型式の顔料は、光学的スタックと呼ばれそして「成層顔料を

調製する方法」という名称でJoseph J. Venisに付与された米国特許第4,168,986号並びに「可撓性の不溶性ウェブ上に光学的に変化しうる多層薄膜干渉スタック」の名称でRoger W. Philips et al. に付与された米国特許第5,084,351号に記載されている。これら両特許の教示はここに引用することに

より本明細書の一部となす。

光学効果を有する材料の層の厚さ及び光学効果層の境界の形成を制御することにより、光が光学的スタックに当たるとき興味のあるそして有用な効果が創出されうる。

本発明にとって特に興味のあるものは、エンボス模様付けされたキャリア（或いはエンボス模様付けされたキャリアー剥離コーティング層）上に最初形成される光学的スタック顔料フレークを製造する方法である。そのようにして、光学的スタックはエンボス模様を持つことになる。スタックは、エンボス模様付きキャリア上に前面をキャリアに接触して或いはそこから離して形成されうる。更に、キャリアに隣り合う層は続いての層が平行な境界を持つようにエンボス模様を埋めるべく被覆されうるしそして／または第1層はスタックの残部に端にエンボス模様付きカバーを置く補充的なカバー層でありうる。別様には、スタック層は各々がエンボス模様をそのまま追従し若しくはエンボス模様を部分的に追従する（即ち、周期は一樣であるが、振幅を低減して）ように置かれうる。スタックがキャリアから除かれそして顔料

として使用されるとき、スタック及び各スタック薄片のエンボス模様の光学的効果が発生する。本発明はまた、エンボス模様付けした透明若しくは不透明基材表面上に光学的スタックを形成しそして様々の装飾及び安全物品に対して基材を伴って或いは伴わずしてシート形態で生成する製品を使用することをも含む。

本発明の方法及び製品の多くの広く様々の具体例が本発明の範囲から逸脱することなく具現されうることは明らかであり、そして本発明が添付請求の範囲以外に限定されることを意図するものではない。



【図1】

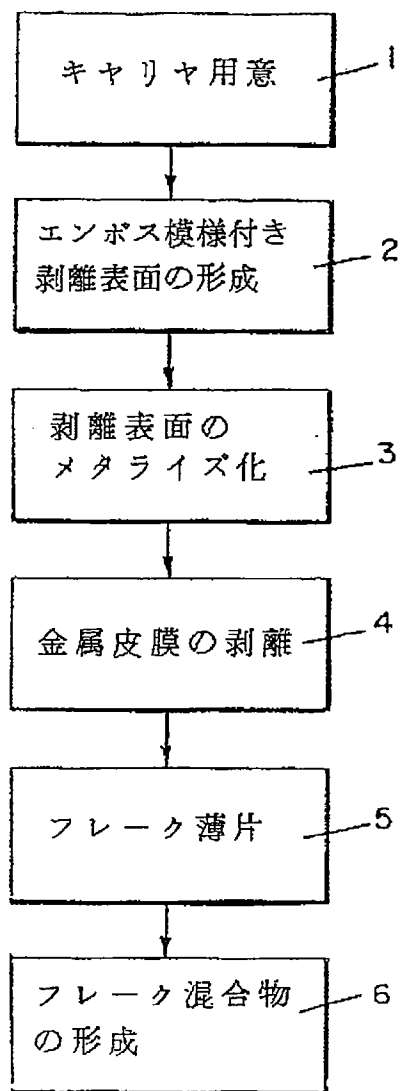


Fig.1

【图2】

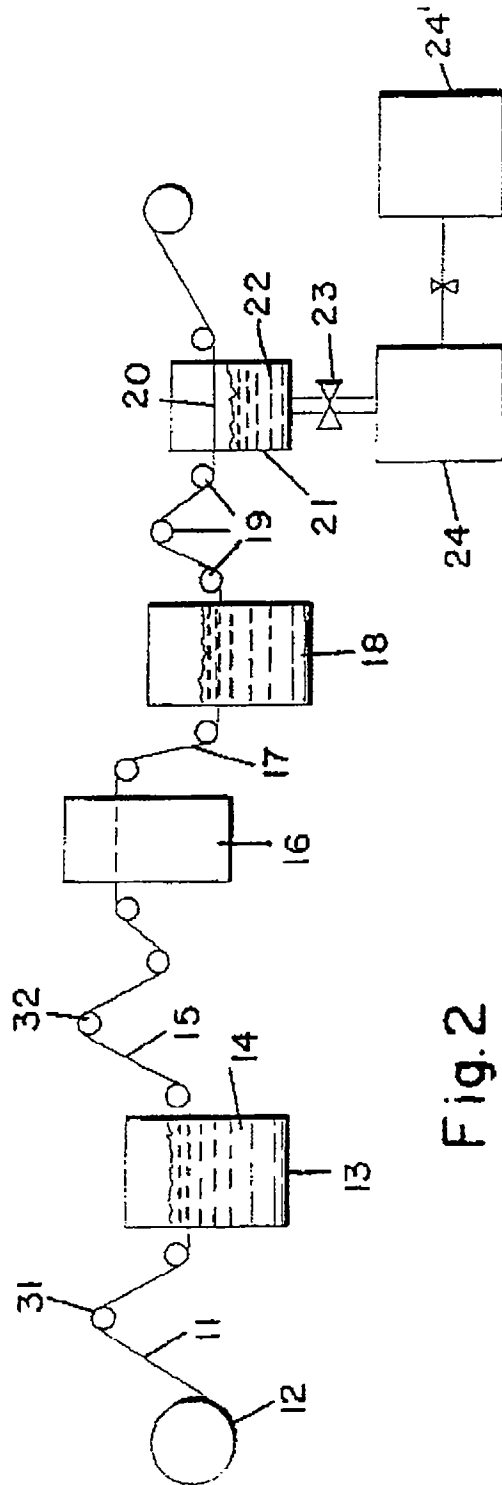


Fig.2

【図3】

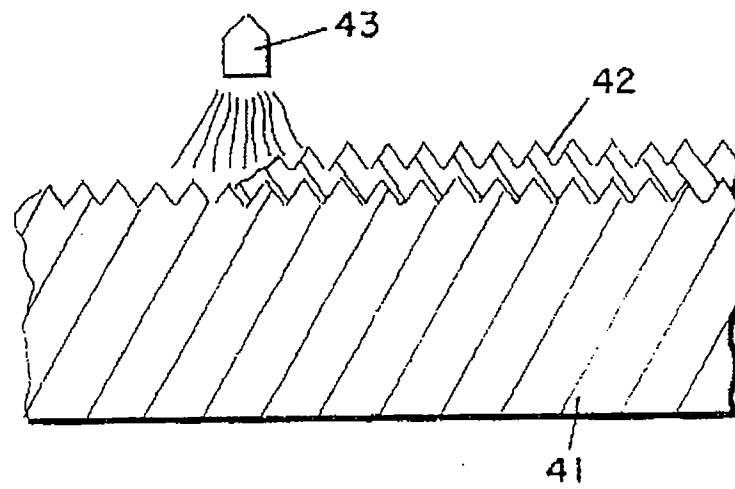


Fig.3

【図4】

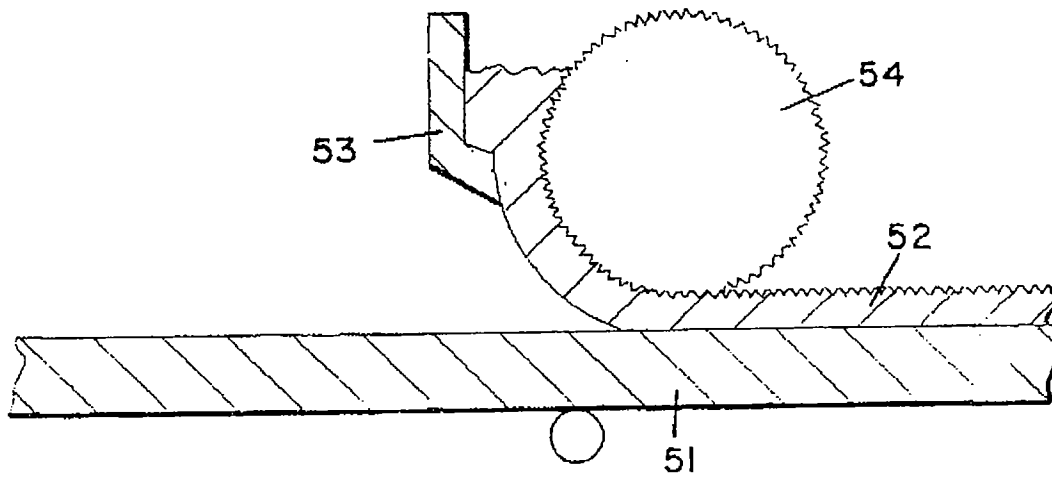


Fig.4

【図5】

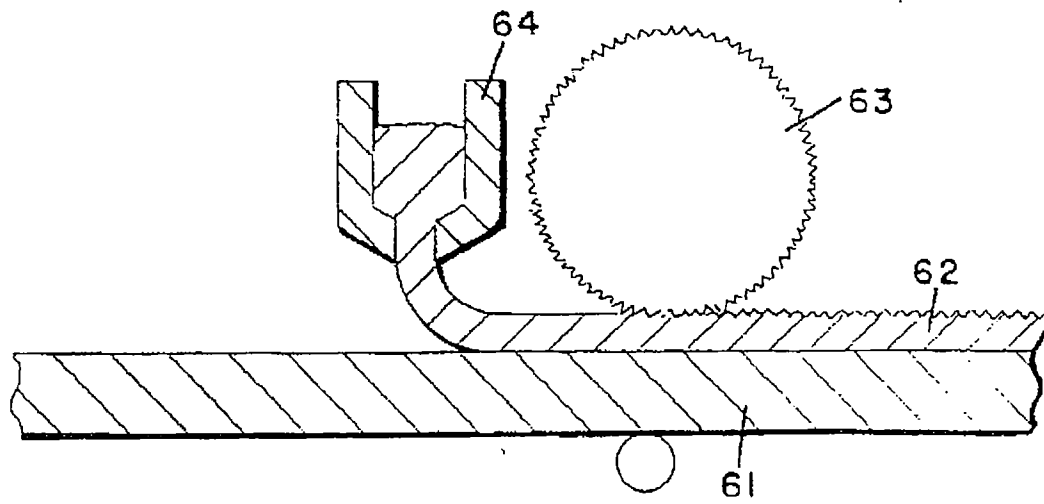


Fig. 5

【図6】

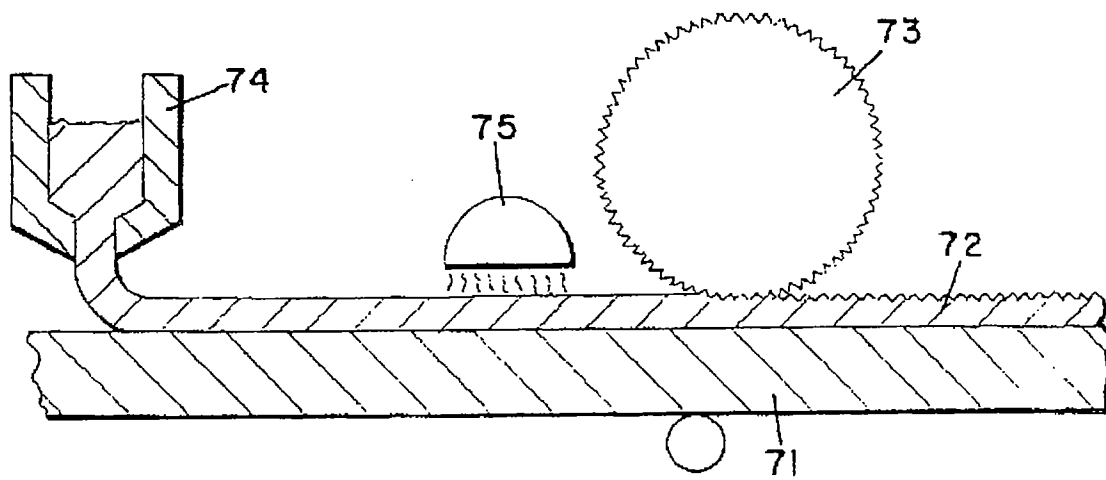


Fig. 6

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US 93/04532

International Application No.

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. 5	C09C1/62; G06K9/00;	C09C1/64; C09K3/00
		C09C3/04; C09C1/00
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. 5	C09C	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup>		
Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	EP,A,0 081 599 (REVLON INC.) 22 June 1983 see claims 1-13	1, 25, 32
A	GB,A,2 221 870 (THE DE LA RUE COMPANY) 21 February 1990 see the whole document	41
A	GB,A,1 238 440 (MAY & BAKER) 7 July 1971	
<p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"A" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
03 SEPTEMBER 1993	04. 10. 93	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE	VAN BELLINGEN I.	

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**US 9304532  
SA 74450

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 03/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0081599	22-06-83	None	
GB-A-2221870	21-02-90	None	
GB-A-1238440	07-07-71	None	

EPO FORM P001

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

## フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), AU, CA, FI, JP, K  
R, US

(72)発明者 トマス, リチャード エム.  
アメリカ合衆国 46311 イリノイ, ダイ  
アー, ジェイムズ ドライブ 2721

(72)発明者 レットカー, ジェイムズ ピー.  
アメリカ合衆国 60425 イリノイ, グレ  
ンウッド, メイプル ドライブ 111

(72)発明者 ジョセフィー, カール  
アメリカ合衆国 90036 カリフォルニア,  
ロサンジェルス, ノース ハイランド ス  
トリート 450

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成12年10月10日(2000.10.10)

【公表番号】特表平8-502301

【公表日】平成8年3月12日(1996.3.12)

【年通号数】

【出願番号】特願平6-503733

【国際特許分類第7版】

C09C 3/06 PBT

【FI】

C09C 3/06 PBT

手 続 補 正 書

平成12年5月8日

特許庁長官 近藤 隆彦 殿

1. 事件の表示 平成6年特許第503733号

2. 補正をする者

名 称 エイペリ デニソン コーポレーション

3. 代 理 人

〒103-0027

住 所 東京都中央区日本橋3丁目13番11号

油断工業館3階(電話 3273-4438番)

氏 名 (4781) 赤堀士 倉 内 基 弘

同

住 所 同 上

氏 名 (4577) 赤堀士 廣 岡 弘 弘

4. 補正対象書類名 明細書、請求の範囲

5. 補正対象項目名 明細書、請求の範囲

6. 補正の内容 紙製の通り

明 細 書

エンボス模様の付与金属薄片材料を製造する方法

(関連出願への言及)

本出願は1992年6月11日出願の米国特許出願番号07/882,174号の部分継続出願である。

(発明の分野)

本発明は、エンボス模様の付与金属薄片材料を製造する方法及び印刷インキやコーティングにおいてのこれらの材料の使用に関するものである。特に、本発明は、エンボス模様の付与、薄い、光沢な、金属薄片材料とそれを製造するための連続プロセスに関する。

(発明の背景)

技術のための金属コーティングの技術は、はるか昔にさかのぼる。しかし、金属薄片材料が工業的に重要となったのはここ100年以内である。歴史的には、金その他の貴族で被覆された表面の価値は、美観的に優れた光沢のある金属質化に過ぎない。そうした表面コーティングが従来の他の利用可能な型式のコーティングよりも材料の経済的なコスト感による制限に一直線に耐えることができる点にある。金その他の金属の両方コストは、適当な厚さ層を形成することを困難化し、そして金属質コーティングの使用は宝石、装飾品その他の装飾品に限定された。わずかに十分のインキの厚さである金属の薄層がコーティングを製造するためには、極めて薄いシートに予め打ち叩いておいた延性金属を使用して漸進することが必要であった。これらシートはその模様の度合いに依りて生成する面が使用されるに十分厚くなるまで更に打ち叩かれた。この過程で、薄い薄層の膜は破断して小さな破片となる。その後、これらの小さな破片を乾燥炉と混合することにより、連続金属シートに見開ける層の仕上げが得られることが見いだされた。大規模にこの型式の仕上げを使用して製作した装飾品



たものは、その金属原料を細かい金属メッシュを介して落し打ちした金属を指すことにより製造した。

1800年代の半ば、ベセマー(Bessemer)は、金属質フランク酸料を製造するための最初の実用的なそして経済的な方法を考案した。これは、適当な光沢の金属シートを型打ちするか若しくは打ち叩きそして後シートをフレークに破砕し、それらを分選しそして収集するものである。

チャールズホール(Charles Hall)及びポールヘルムホルツ(Paul Herroult)は、個別に、実用的なアルミニウム溶解プロセスを発明し、アルミニウムを工業的な生産量において得ることを可能ならしめた。アルミニウムは、技術的にバヤーマプロセスに適応しうが、その欠点は広範囲の合金比率にわたって合金と爆発性混合物を形成することであった。

1925年に、エベレットホール(Everett Hall)は、安全でそして優れたアルミニウムフレーク原料を製造するための多数の特許を取った。このホールプロセスは、湿式ボールミルを使用するものであるが、アルミニウム錠を溶解状態の溶解剤を含有する塗料シリンジの存在下で実施した。溶解剤は細かいフレークの熱減速を助上するために使用されそして溶解剤の濃度が調整されるフレークの型式を決定した。このプロセスにおいては、最終的な粉末化されたアルミニウムからの爆発の危険は最小限とされそして大規模の工業的な製造プロセスが開発された。この発明の結果の一例が、ニューヨークのジョージワシントン橋の橋脚部分で被覆するべく1931年に使用された塗料である。

現代になって、メタリックコーティングは、従来からのアルミニウムフレークと粉末原料を混合することにより得られた。これらはインキとして形成されそして印刷法により被覆された。金属質原料は、金属質の錠剤、電気めっき、塩基的な真空スパッタリングにより得られ、また溶融片から製造された。従来からのアルミニウム原料を使用するコーティングは灰色であり、最高でも非常に反射性の低いコーティングであった。このコーティングは代表的に高価であり、プロセスは複雑困難であり、プロセス自体が大規模なコーティングプロセスに向かない。メタリックコーティング組成物及び金属質原料を製造するための方法が、マクアドウ(McAdoo)への米国特許第2,941,894、そしてまた同じマクアドウ

ウ(McAdoo)への米国特許第2,939,370号並びにヘイクマン(Eikman)への米国特許第4,116,716号に開示されている。

代表的なアルミニウム原料製造を例示する図が、J.Filey & Sonsの(Pigment Handbook) Vol.1の799頁の図18並びにAlcoa Aluminum Pigments Products Data (1976年7月) F.A.C.-1版(Pigment and Pigments)の5頁における図5に記載されている。

上述したようにして製造されたアルミニウム原料は、塗料、エナメル、ラッカー及び他のコーティング組成物並びに技術において使用された。従来からのアルミニウム原料の細かさの等級は、250ミクロン(50メッシュ)のような比較的粗い位から約44ミクロン(325メッシュ)までの範囲をとる。

従来からのアルミニウム及び金属原料の欠点は、ずんぐりしたナゲット状であることである。従来形状の異なる粒でのアルミニウム原料を含有するコンポジションを混合するに際して、その重量の多い程度が通常である。アルミニウム原料粒子の形状により、塗料はインキ成りに塗布ビニールの表面から乾燥後塗料の剥離傾向があり、乾燥したコーティングが破れるとを促せる「ダスティング」と呼ばれる現象をもたらす。それにより金属質塗料の一部を除去する。加えて、原料粒子は平準に焼たわらずそして塗料中に分布するから、乾燥前は通常一様ではなく、従って乾固率に必要とする。追加的な欠点は、減寸工程に伴うミリングであり、ここで原料の本来の光澤さは劣化しそして金属は灰色の外観をとるようになる。

これらの伝統的な方法におけるこれらの欠点の多くは、ソル・レビン(Sol Levine)の米国特許第4,821,087号に記載される方法により大々解決された。ソル・レビンの方法は、極めて平滑な(鏡状)表面を有するホセに薄く、光沢な金属フレークを製造する。このフレークは優れた原料として機能しそして適正に使用されるとき金属像或いは鏡像光学効果を生ずる。

並行しての調査において、回折模様とエンボス模様並びにホログラムの関連分野が、それらの美観的な且つ実用的な視覚効果により広範囲に実用化され始めた。一つの非常に望ましい視覚効果は、回折格子により創出される三彩色の鏡像効果である。この類くべき視覚効果は、サー・ジョン・バートン(Sir John Barton)

n)、英国王立造幣局長(1770年頃)によるものであるが、回折光が回折格子からの反射によりその色成分に分解されるときに起こる。回折格子は、反射面に垂直にして規則正しく隆起した溝(単位cm当たり3,000~11,000溝)が並ぶ出るとき形成される。

近年、回折格子技術は2次元ホログラム画像の形成に使用され、これは見て人に3次元画像の印象を与える。このホログラム画像技術は非常に魅力的な映像を形成することができる。更に、ホログラム画像に製造品の法印に広い用途を見出した。

最初の回折格子は、特殊な「製版作製器(ruling engine)」を使用して研削された金属表面に隆起したラインを併加してそして一様に並びことにより形成された。従って、原型回折格子表面に成型性材料を押しつけて付着することにより原型回折格子を複製するための技術が開発された。もっと最近になって、熱可塑性フィルムが、フィルムの表面を熱軟化せしめそして致動化した表面を回折格子或いはホログラム模様を付与するエンボス模様に接することによりエンボス模様に付された。この方式で、連続長のシートが表面を回折格子或いはホログラム模様で接触せられ、ポリマーの軟化表面は壁として追加近接な回折格子の光学効果が起こるに充分に良好性である。しかし、一般には、充分なる光学効果を生むにはポリマー残膜のスタライジングを必要とする。本出願目的は、用語「回折格子」は回折格子技術に基づくホログラム画像を含むものである。

本発明の第一の目的は、非常に薄い、光沢な、エンボス模様に金属質原料を塗布する手段として塗布に製造する方法を提供することである。

本発明のまた別の目的は、従来型式のバーコード表示或いはホログラムバーコード表示のような、機械読取可能な面周りでエンボス模様に付された金属質フレークを塗布することである。

本発明のまた別の目的は、エンボス模様に付された金属質薄片原料を迅速にそして塗布に連続的に製造する方法を提供することである。

本発明のまた別の目的は、薄い、光沢なエンボス模様に付金属質原料を塗布することである。

本発明の更に別の目的は、薄い、光沢なエンボス模様に付金属質原料を含有する

コーティング及び印刷用配合物を提供することである。

本発明の別の目的は、防犯用途に有用なエンボス模様付きの有機体は金属フレークを提供することである。

本発明のこれら及び他の目的、特徴及び利点は図面と併せての本発明の次の詳細な説明から明らかとなる。

#### 【発明の要旨】

本発明の目的は、キャリアシートと少なくとも一面に塗はるその二方にエンボス模様に付した表面を形成する方法により達成される。エンボス模様に付した表面はその様メタライズされて、そのエンボス模様に付した金属質原料を形成する。金属質原料はそのエンボス模様に付した表面から剥離されそして原料フレークに相分化される。

好ましい方法において、剥離コーティングがキャリアシートと少なくとも一面に連続的に被覆される。剥離コーティングの外周はエンボス模様に付されるか若しくは回折模様を付される。このエンボス模様に付したキャリアシートに存在するエンボス模様の厚さ出し表示として形成しうる。或いは剥離コーティングがキャリアシートに被覆されるに際して剥離コーティングに形成することができる。剥離コーティングは平滑な状態で被覆されそして後エンボス模様に付され、若しくは回折模様を付して被覆される。金属質原料は、剥離コーティングのエンボス模様に付した表面に被覆される形で被覆せしめられる。上面に剥離コーティングの金属質原料を有するキャリアシートとその後、剥離コーティングはキャリアシートを溶解する溶剤システムに付され、金属質原料の大半をその上のエンボス模様に付することなくキャリアシートから離して溶液中に浮遊せしめられる。残りの薄い金属質原料はその後キャリアシートから非反応性液体媒体中にぬぐり取られ、ここで被覆された被覆液により細かい原料薄片に分散せしめられる。金属質原料薄片はその後乾燥されそしてコーティング及び印刷組成物に配合される。

同じ態様で、本発明は、光学スタックを形成するために剥離コーティングに光学効果のある電致発光の層を被覆することを目指す。そうしたエンボス模様に付した光学スタックを有するシートは、シートとして使用せられ或いは被覆

に減寸されうる。

#### 〔図面の簡単な説明〕

- 第1図は、本発明の金属原料を製造するための方法のブロック図である。  
 第2図は、本プロセスの略略流れ図である。  
 第3図は、本発明の製造を促進するエンボス模様の付与プロセスの略略図である。  
 第4図は、第2のエンボス模様の付与プロセスの略略図である。  
 第5図は、第3のエンボス模様の付与プロセスの略略図である。  
 第6図は、第4のエンボス模様の付与プロセスの略略図である。

#### 〔発明の詳細な説明〕

本発明の具体的な特徴は、本発明の段階を概念的に示すフローチャートである第1図を参照することにより最善に理解されうる。段階1において、キャリアシートがプロセスに導入される。代表的に、シートは実際に、巻きのロール〜ロール装置ベルトまたは連続ベルトである。段階2において、キャリア上にエンボス模様の付与材料表面が形成される。これは、キャリアに一体でありうるしまたはキャリアとの別個の層の形態をとる。重要なことは、剥離剤がエンボス模様の付与材料に塗布されなければならないのでその上に形成される金属皮膜を保持しそして後に剥離させることができることである。段階3において、金属皮膜が剥離剤表面上に金属皮膜が剥離剤表面上のエンボス模様と合致する模様で形成される。段階4において、剥離剤は、溶解され、金属皮膜とキャリアを互いに分離させる。段階5において、皮膜は、好ましくはインキ原料として最速の寸法に細分化される。段階6において、剥離剤はフレークはインキのような有用な組成物を形成するべく適合性のある成分と混合される。

第2図を参照すると、キャリアシート11は、巻体12から連続的に繰り出されそしてコーター（塗布器）13に剥離コーティング溶液を通して送られ、ここで剥離コーティング14がキャリアシート11の少なくとも一面に被覆される。コーター13の上流側のステーション15及び/またはコーター13の下流側の

ステーション16が、剥離コーティングの外側に（前者では、キャリアシートを通して）エンボス模様を付与するプロセスを表す。例えば、好ましい具体例においては、ステーション16は単なる遊びロールとされるが、ステーション16は剥離コーティングの外側にそれが硬化状態にある間にエンボス模様の付与するエンボスロールとされる。コーティング付きキャリアシート15はその後、真空メタライジング装置16に送られそして薄い金属皮膜がコーティング付きキャリアシートの少なくとも一方のエンボス模様の表面に付与される。真空メタライジングの装置者ははわかるように、段階16は、第2図に概念的に示されるようなラインにおいて連続的にではなくバッチ方式で実施される。金属皮膜被覆キャリアシート17は、剥離コーティングが可塑である溶剤を収納する剥離剤層18に塗布される。剥離コーティングを溶融された金属皮膜付きキャリアシートは、ウェー19を通過して溶剤22を収納する容器21内の適当なワイバ（拭き取り器）20を横切る。ワイバ20は金属皮膜を薄いフレークとして完全に除去しそして溶化されたキャリアシートは再度巻き取られる。金属フレーク即ち原料は、溶剤22の中で収集されそしてポンプ23により溶剤タンク24、24'に戻り込まれる。

キャリアシート11は、ポリエスチルフィルム、例えばマイラー（Mylar 商標）のようなポリエチレンテレフタレートシートまたは他の適当なシートでよくし、例えばポリプロピレンまたは紙でさえ使用できる。

適当な剥離コーティングは、エンボス模様の付与可能であり（適時）そして容易に可溶化されそしてその上に金属皮膜を付与することのできる材料を含む。そうした剥離コーティングの例としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、塩素化ゴム、アクリロニトリル、ブタジエンスチレン共重合体、ニトロセルロース、メチルメタクリレート、アクリル系共重合体、脂肪族、フッ素、ガム、ゲル及びその混合物を挙げることができる。加えて、シリコンオイルや脂肪族塩のようないくつかの非粘性（撥油性）添加剤をエンボス模様の付与剤として添加することができる。剥離コーティングの厚さは、コーティング材料を適当な割合に塗布しそして生成する膜を片両面または両面に500〜1000Å（1Å＝10<sup>-10</sup> m）の工学的に適当な速度で一様な薄いコーティングを塗布するよう調整された標準的な速

速ロールコーティング機を使用して被覆することにより行われる。適当な模様の、パーズニア社、リッチモンドのインターコト社（Inter-Kote Inc.）により製造される「Two Position Rotogravure Coater and Drying Tunnel」のような汎用目的の、ロール〜ロール模出/巻き取りシステムを装飾するロトグラビアコーターである。最良の結果は、剥離コーティングを0.1〜0.0ポンド/平方（lb）/平方、好ましくは約1.0〜2.0ポンド/平方（3.000ft<sup>2</sup>）被覆することにより得られる。

本発明の重要な部分は、キャリアシートの外面へのエンボス模様の形式である。キャリアシートのエンボス模様の付与表面上に直接メタライジングを行うことは可能であるが、エンボス模様の付与の別の剥離コーティング上にメタライジングすることにより結果は大幅に改善される。これを達成するのに実質上4つの方法が存在する。方式1は、あらかじめエンボス模様を付けたキャリアシート上に剥離コーティングを塗布すると同時にエンボス模様を形成することと関与する。方式2は、平滑なキャリアシート上に剥離コーティングを塗布すると同時にエンボス模様を形成することと関与する。方式3は、剥離コーティングの状態に著しい変化が起こる前に剥離コーティングの形成とされずにすぐ続いてのエンボス模様の形成と関与する。方式4は、剥離コーティングが著しい状態変化を受けた後の両面エンボス模様の形成と関与する。

代表的な方式1の方法は、第3図に略略示されるシステムと関与する。キャリアシート41は片両面両面に永久的なエンボス模様を持っている。剥離コーティング42は、キャリアシートの表面で反応形成のある適当な液状から選択される。即ち、剥離剤は、アブレッタ43による皮膜形成後、一様な厚さの層を形成し、これはエンボス模様の付与キャリアシート表面を被覆する。このようにして、キャリアシート上のエンボス模様は剥離コーティング42の外面上に露出されそして模様の付与される。

適正量の剥離コーティングは、予備剥離コーティング液体、例えば揮発性キャリア中の塩化ビニル、酢酸ビニル共重合体における固形分含量の範囲として表示されうる。その有用範囲は0.1〜10%であり、好ましい範囲は0.5〜1.5%である。

剥離コーティングの量はまた、キャリアシートが平坦であるとして計算してのキャリアシート表面積、即ち投影面積の厚さm<sup>2</sup>当りの固形分の量として表示されうる。その有用範囲は0.01〜1であり、好ましい範囲は0.05〜0.15である。

代表的な方式2のシステムは、第4図に示されるように、液体インキタンク53及び54、即ち汎用目的のロトグラビアコーターまたはリバースロールまたはエンボス模様の付与印刷用ローラによりキャリアシート51に剥離コーティング52を被覆することと関与する。

代表的な方式3のシステムは、キャリアシート61にコーティングタンク64から溶融状態の溶融状態の剥離コーティング62を被覆しそして後コーティングがまだ可塑的な間にエンボス模様の付与を行うことと関与する。第5図は、まだ柔らかいコーティングをエンボス模様の付与するエンボス模様の付与ロール63を示す。

代表的な方式4のシステムは、コーティング72が安定化することを可能ならしめる、即ちコーティングが溶融乃至分岐液として被覆されるならそれを乾燥せしめそしてコーティングが溶融物として被覆されるならそれを凝固せしめることを可能ならしめる。その後、第6図に示すように、必要なら、剥離コーティングは再度可塑可能な状態とされそしてエンボス模様の付与が行われる。第6図において、剥離コーティング72に溶融としてタンク74からキャリアシート71に塗布されそして加熱ランプ75が溶融を促進し、同時にコーティングを硬化せしめるので、コーティングはエンボス模様の付与ロール73によりエンボス模様の付与される。

好ましくは上述した技術を使用して形成される模様（パターン）は、代表的に3つの形式の例である。形式1は、茶色のような暗い光学効果を示す模様の図形及び/またはホログラムパターンである。これは、装飾用途のために使用されうるが、防偽用途をも有している。これは、パターンとして機能する連続線状模様のパターンを含む。形式2は、光学的な拡大のみで目視しうる小さな模様を含む。これらは、防偽用途において非常に有用でありうる。形式3は、光学的な拡大のみで目視しうる小さなホログラムパターンを含む。これは、

ホログラムパターンコードのような機械読取可能な図像を含む。これらもまた装飾防  
止用途において非常に有用でありうる。

エンボス模様の付着表面が形成された後、コーティング付きキャリアシート15  
は真空メタライジング装置16を通過させられて金属皮膜が剥離コーティングの片  
面乃至両面に付着される。付着金属皮膜の厚さは、100～500Åの範囲で  
ありそしてウェブ速度並びに蒸発速度を決める所定電力により制御される。付着  
のための適当な光源金属として、アルミニウム、クロム、銅、銀及び金を挙げ  
ることができる。装飾防止用途に在いて特に關心があるのは、ニッケル或いは  
ニッケルの高度に不活性な合金である。

金属の蒸発は、熱電加熱、抵抗加熱、電子ビーム及びスパッタリングのような  
標準的な方法を使用して実施される。付着金属皮膜の厚さは光澤な薄片を得るの  
に重要である。最大限の光澤性を得るには極めて薄い皮膜が必要である。  
アルミニウム薄片の望ましい高反射性を得るためには、反射の最も好ましい  
厚さは250～450Åである。皮膜の厚さは使用される金属に依りて変化され  
よう。

明瞭なら、薄い金属皮膜を付着したキャリアシートはその長さの約1～2%深  
下で引き剥がされて、金属表面にクラックを形成せしめる。このプロセスは、  
促進 (exfoliating) と呼ばれそして面後の剥離工程を2倍促進する。

金属皮膜剥離キャリアシート17はその後、剥離コーティングを可溶化する溶  
剤を収納する溶剤タンク18に運ばれる。剥離コーティングを可溶化するための  
適当な溶剤の例としては、アセトン、塩化メチレンのような塩化炭素溶剤、メチル  
ニルゲトン、メチルニルゲトン、トルエン、ジメチルアセテート等を挙げ  
ることができる。

金属皮膜剥離キャリアシートは、溶剤タンクを通過しそして一連のロール19  
を巡って、キャリアシートから初めく付着した金属薄片を剥離するエアーナイフ  
20及び適当なナイフを横切る。エアーナイフは、溶剤と同じ室18内に配  
置されるが、通常は室18内に示すように、溶剤を2を収納する別個の室21内  
に配置される。溶剤23はタンク18内の溶剤と同じ溶剤となしうる。溶剤が金  
属皮膜と非反応性であることが必須である。適当なエアーナイフは、約90°S

1の圧縮空気源に接合される中空チューブから形成される。ノズル或いは剛か  
い穴が横方向にその長さに沿って等間隔で機械加工され、垂直空気流が移動  
しているキャリアシートに対して垂直方向に噴射されるようになされる。エアー  
ユニットはキャリアシート上の残存しているすべての残留金属フレークを除去す  
る。エアーナイフはまた、剥ったキャリアシートに対する乾燥機構としても作用  
し、それにより再巻取を助成する。加えて、再巻取前に、キャリアシートから残  
存金属及び剥離コーティング片方を完全に除去するために蒸気脱脂技術を使用す  
ることが望まれよう。蒸気脱脂はまた、残留金属フレークから残留剥離コーティ  
ングを取り除く。通常は、剥離温度でも良いし、冷やしてもよいし、最速効果のた  
めに加熱してもよい。

タンク18内の精製は、飽和するまで使用される。飽和はその様、コーティ  
ング材料を含有する溶剤から回収される。コーティング材料はそれが適正に高度  
度化されるなら同様のコーティング条件において再使用される。

溶剤中に分散した銅粉は、蒸餾タンク21に在いて沈降せしめられるか或いは  
ポンプ23により沈降タンク24、24'に移送されるか或いは再び光澤金属  
原料の設備が得られるように濾心機に運ばれる。

金属原料はその後、約25～30ミクロンの平均直径を有する小片に破砕され  
る。原料を適正寸法に減寸するための好ましい手段は、建群被半用により半動し  
そして原料の光澤な表面の反射性を消さないソノレータ (超音波分散機) である。  
適当な超音波分散機は、コネチカット州、ストラットフォードにあるソニック  
社 (Sonic Corp.) により製造されているトリプルソノレータ・システム  
(Triple Sonolator System)、モデルA IIP、タイプA、デザイン150で  
ある。

25～30ミクロンの直径を有する薄い、光澤な金属原料はその後5～15%  
の原料同形分まで濃縮される。濃縮原料はその後スプレッシャー或いは圧射イ  
ンキに配合される。

しかし、金属原料をまず例えばメチルセロソルブとの溶剤交換を行い続いて遊  
心機で更に濃縮して四部分が約10%において収束されるようにすることにより  
更に濃縮することが好ましいことが見出された。濃縮物は、1、0～5、0重量

%の金属を金属濃度においてラッカー或いはインキ配合物とされる。図々の  
原料フレークに存在する。原料片配向であり、主に2次元であるエンボス模様は  
、それが回折パターン或いはホログラムであるなら、ユニークな光学効果を生  
じ出す。光学的拡大下で、個々のフレークとそれらのニンボス模様が判別できる

本方法において得られた金属濃縮は、市販の金属箔の光澤さ、反射性光沢及び  
脆性方に類似している。単層の原料フレークの自然な配向により、エンボス加工  
された場合でも、少量の原料が非常に大きな表面積を成す。

次の例は上述した本発明の実施態様を例示する。

#### (例1)

次の態様でアルミニウム原料を製造した。トルエン中10%ポリスチレンを含  
む剥離コーティングを1/2ミル厚さのマイラ (商標) キャリヤシート上に  
工業用ロールコーターの200ラインコートグラビアロールを使用して塗布し  
そして乾燥し、キャリアシート上にポリスチレンの光沢のある皮膜を残した。こ  
の皮膜をその後ポリスチレンの軟化温度を超える170℃に加熱しそして剥離  
コーティングの外面を回折模様を有するエンボス模様の付けロールを使用して形成す  
ることによりエンボス模様の付けた。ロール表面は剥離コーティングの軟化温度  
未満に冷却しそしてキャリアシートに密着した状態で乾燥した。エンボス模様の  
付けた剥離コーティング付きキャリアシートをその後300±200Å厚さの  
アルミニウム皮膜を付着する真空ロールコーター上でメタライズした。メタライ  
ズした剥離コーティング付きキャリアシートを剥離装置に送り、約0.1重量%の  
アルミニウムフレーク濃度を有するアルミニウムフレーク懸濁液を回収した。剥  
離プロセスで使用した溶剤は50%トルエン及び50%メチルエチルケトン (MEK)  
からなつた。アルミニウムフレーク含有懸濁液はその後沈降せしめられて光  
学的拡大下で更に濃縮した。生成した薄片は回折の光学効果を示しそして光  
学的拡大下で薄片がその表面にエンボス模様の付けた回折模様を有している  
ことが確認された。

#### (例2)

1/2ミル厚さのマイラ (商標) キャリヤシート上に工業用ロールコータ  
ー装置において100ラインコートグラビアロールを使用して10%ポリスチ  
レン濃度を塗布した。第2の剥離ポリエチレンコーティングをエンボス模様の付  
けロールによりポリスチレンの上面に塗布し、これにより第2コーティ  
ングの外面にエンボス模様の付けた。コーティング付きキャリアシートを360  
±150Åのアルミニウムでメタライズしそしてメタライズしたキャリアシート  
を高温のヘプタンから成る浴中で剥離した。金属薄片はその後6%回折アルミ  
ニウムまで濃縮した。生成した薄片は回折の光学効果を示しそして光学的拡大  
下で薄片がその表面にエンボス模様の付けた回折模様を有していることが確認さ  
れた。

#### (例3)

1/2重量%のダウ・コーニング (Du. Corning) Q4シリコンオイル (乾  
燥ポリスチレンに対して) をコーティングにフィルムへの塗布前に添加したこと  
を繰り返して、エンボス模様の付けた薄片が非常に容易に生成された。生成  
薄片は例1により得られたのと同じであった。

#### (例4)

メタライズ後、金属をトルエン中にポリスチレンを溶解した1%溶液で処理し  
そして乾燥し、続いて回折エンボス模様の付けた薄片をメタライズしたことを  
繰り返して例1を繰り返した。第2メタライズ後、エンボス模様の付けた薄片は  
例1と見えた。2重量%メタライズコーティング付きキャリアシートを剥離装置に送  
りそして約0.1重量%のアルミニウムフレーク濃度を有するアルミニウムフレー  
ク懸濁液を回収した。剥離プロセスで使用した溶剤は50%トルエン及び50%  
メチルニルゲトン (MEK) からなつた。アルミニウムフレーク含有懸濁液を  
その後沈降せしめそして約6%回折分まで更に濃縮した。生成した薄片は回折の  
光学効果を示しそして光学的拡大下で薄片がその表面にエンボス模様の付けた  
回折模様を有していることが確認された。この場合には、例1の場合の2倍も

の多量のフレークが得られたが、ただ1回のエンボス模倣付け設備を要しただけである。

(例5)

エンボス模倣付けローラにおける模倣がマトリックス形と三角形状記号、各延15ミクロンとして得を上がり筋を1ミクロン、であることを除いて例1を繰り返した。三角筋は約10ミクロン間隔として2次元に一定の繰り返し模倣で印刷した。生成するフレークは電色を示さなかったが、100倍の拡大で刻々のフレークに記号が明瞭に認められた。

(例6)

1/2ミル厚さのセロファンキャリヤシートを約1.0ポンド/連(ream)の量においてトルニンに溶かしたアクリル共重合体で被覆した。共重合体コーティングをその後エンボス模倣付けした。このコーティング付キャリヤシートを約350±100Åのアルミニウムでメタライズし、50%トルニン、40%MEK、40%アセトンからなる溶液で剥離した。アルミニウムフレークは容易に剥れそして光沢であった。生成した薄片は屈折の光学効果を示して光学的拡大で各薄片がその表面にエンボス模倣付けされた屈折模倣を有していることが確認された。

(例7)

1/2ミル厚さのポリニステルキャリヤシートに市販の模倣において50%MEK及び50%トルニン中にメチルメタクリレート樹脂及びアクリル系共重合体の混合物を分散せしめてなる清漆コーティングを約1.0ポンド/連(ream)の量の量において被覆した。コーティング付シートをその後エンボス模倣付けしそして溶剤で400Å厚さにメタライズした。剥離コーティングを塩化メチレンで溶解しそして薄い光沢な膜を得る。生成した薄片は屈折の光学効果を示して光学的拡大で各薄片がその表面にエンボス模倣付けされた屈折模倣を有していることが確認された。

イスを使用するソレラータ(屈折成分増強)に通した。薄の少なくとも90%を調査した結果、25〜50ミクロン程度の範囲の間隔寸法を有していることが見出された。もちろん、薄片の厚さは約350±100Åのままであった。これら金属膜を約10%まで更に溶解しそして屈折成分増強に通して10〜20ミクロン程度の膜厚寸法にまで一様に減した。生成した薄片は屈折の光学効果を示して光学的拡大で各薄片がその表面にエンボス模倣付けされた屈折模倣を有していることが確認された。

(例12)

例11に従って処理した例10のアルミニウム原料を次の配合成分を有する印刷インキに配合した：

量	
アルミニウム原料(同義文ペース)	5g
ニトロセルロース	1g
ステアリン酸	5g
メチル/エチルセロソルブ	93.5g
60%/40%	

300ラインスクリーンローラを使用し、その後約180°Fにおける光沢ローラでラベンダー色にした。この配合組成の印刷用インキは、表面が屈折模倣の光学効果(電色)を示して光学的拡大で各薄片に模倣の存在を確認したことを除いて、模倣ボードに高温スタンピング用樹脂をアルミニウム塗を被覆したのと同じ効果を示した。

(例13)

本発明方法に従って製造されたアルミニウム原料を次の配合を有するスプレイラッカーに含めた：

(例8)

1/2ミル厚さのポリニステルキャリヤシートの両面に約1.25ポンド/連のポリスチレンをトルニン中に分散せしめた分散液を被覆した。コーティング付キャリヤシートをその後エンボス模倣付けしそして後内面を350±100Å厚さのアルミニウムでメタライズした。メタライズしたキャリヤシートを40%MEK、40%トルニン及び10%アセトンからなる溶液中に剥離コーティングを溶解することにより剥離した。薄いアルミニウム薄片を溶剤混合物中に回収した。生成した薄片は屈折の光学効果を示して光学的拡大で各薄片がその表面にエンボス模倣付けされた屈折模倣を有していることが確認された。

(例9)

1/2ミル厚さのマイラー(商標名)キャリヤシートに市販の屈折模倣において約1.0ポンド/連(ream)の量の量において被覆し、その後エンボス模倣付けしそして後350±100Å厚さのクロムでメタライズした。50%MEK及び50%トルニンでポリスチレン清漆コーティングを可溶化しそしてクロム薄片をキャリヤシートから剥した。生成した薄片は屈折の光学効果を示して光学的拡大で各薄片がその表面にエンボス模倣付けされた屈折模倣を有していることが確認された。

(例10)

先の例の各々から得られた生成物を濃心機内に置きそして13.000〜16.000rpmにおいて5分間回転した。溶剤物を除去したとき約10〜20%の金属膜の材料濃度が得られた。生成した薄片は屈折の光学効果を示して光学的拡大で各薄片がその表面にエンボス模倣付けされた屈折模倣を有していることが確認された。

(例11)

例7のプロセス処理から得た先の例の各々の金属膜を2:1のギヤップオリフ

量	
アルミニウム原料	1g
アクリルバインダー	0.5g
溶剤	3.1g
メチル/エチルセロソルブ	98.4g
50%/40%	100.0g

この混合物をベースとする1ガロンのラッカーは従来型式のスプレイ装置を使用するとき約350.000〜400.000平方インチのスプレイ面積を所望に得ることが見出された。生成製品は、模倣ボードに高温スタンピング用樹脂をアルミニウム塗を被覆したのと同じ効果を示した。

高湿度の環境下並びに印刷、コーティング、ラッカー及び塗料製品における相溶性、適合性を保つためには高反射性皮膜を得るべく細かい粒子寸法が通常必要とされるが、他の目的には大きめの金属粒子を使用することが可能である。屈折成分を軽減もしくは排除することにより、低めの湿度の環境においてさらさらと光るスパークル効果を得ることが可能であり、そして生成する材料は従来の用途に対して好適である。

本発明のインキにおいて用途を持つような特定の型式の原料は、光学的スタックと呼ばれそして「金属膜を被覆する方法」という名前でJoseph J. Vellaに与えられ米国特許第4,168,986号並びに「可溶性の不溶性ウェブ上に光学的に変化する多層膜干渉スタック」の名称(Coxor V. Phillip et al.に与えられ米国特許第5,084,351号に与えられている。これら特許の表示はここに引用することにより本明細書の一部となる。

光学効果を有する材料の層の厚さ及び光学効果の境界の形成を制御することにより、光が光学的スタックに与える効果のあるそして有用な効果が生じられる。

本発明によって得られるものは、エンボス模倣付けされたキャリヤ(或

## 請求の範囲

いはエンボス模倣付けされたキャリアー剥離コート（層）上に最初形成される光学的スタック顔料フレイクを製造する方法である。そのようにして、光学的スタックはエンボス模倣を持つことになる。スタックは、エンボス模倣付きキャリアー上に前面をキャリアーに接触して或いはそこから離れて形成される。更に、キャリアーに降り合う層は規則的で均質な境界を持つようにエンボス模倣を埋めるべく被覆されるし、そしてノまたは第1層はスタックの痕跡に基にエンボス模倣付きカバーを高く精密的なカバー層でありうる。別項には、スタック層は各々がエンボス模倣をそのまま増進し若しくはエンボス模倣を部分的に消滅する（即ち、均質は一様であるが、模倣を減退して）ように置かれる。スタックがキャリアーから離れ、そして顔料として使用されると、スタック及び各スタック層のエンボス模倣の光学的効果が発生する。本発明はまた、エンボス模倣付けした透明若しくは半透明基材上に光学的スタックを形成し、そして各々の装飾及び安全物品に対して基材を伴って成いは半ばずしてシート形態で生成する製品を適用することを含む。

本発明の方法及び製品の多くの広く移々の具体例が本発明の範囲から逸脱することなく見られることは明らかであり、そして本発明が請求の範囲以外に限定されることを意図するものではない。

る請求項1の方法。

4. 金属皮膜が250〜450Å厚さの量において被覆され、顔料粒子が約25〜50ミクロンの範囲の平均直径寸法を有している請求項1の方法。

5. 金属顔料粒子を裏に密着して5〜15%の空隙分濃度を生成する段階と、顔料粒子を約10〜20ミクロンの範囲の直径寸法に設定する段階とを含む請求項1の方法。

6. 回折格子が約5,000〜11,000溝/cmを有する請求項1の方法。

7. 金属薄片を減らす段階が金属薄片を超音波分散することにより行われ、そして顔料粒子を減らす段階が顔料粒子を超音波分散することにより行われる請求項1の方法。

8. 10〜50ミクロンの長さと250〜450Åの厚さを有し、そして約5,000〜11,000溝/cmを有する回折格子との接触から転写されたエンボス模倣を有するエンボス模倣付き金属薄片製品。

9. (a) キャリアー表面に約5,000〜11,000溝/cmを有する回折格子を含むエンボス模倣を形成する段階と、

(b) 回折格子を含むエンボス模倣を有するキャリアー表面に金属層を被覆し、前記エンボス模倣を転写した模倣を受け取るように被覆する段階と、

(c) 前記キャリアー表面から金属層を分離する段階と、

(d) 前記金属層を回折格子から転写された表面模倣を保持するエンボス模倣付き薄片に減らす段階とを含む請求項1のエンボス模倣付き金属薄片を調製する方法。

10. 剥離コーティングが揮発性キャリアー中の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体

上、第1側面と第2側面とを備えるキャリアーシートを用意する段階と、

前記キャリアーシート上に均一な皮膜の形態で金属を付着する段階と、

前記金属皮膜を有するキャリアーシートを剥離環境に通して、該キャリアーシートから該金属皮膜特性を保持することなく分離せしめる段階と、

前記金属皮膜を前記キャリアーシートから切断された形態で除去し、金属薄片を生成し、そして該金属薄片を該金属と非反応性である溶剤中で回収する段階と、

前記金属薄片を顔料粒子に調製する段階と

を含む。

前記キャリアーシートの一面が回折格子を含むエンボス模倣を具備し、前記金属皮膜が該エンボス模倣表面に被覆されて回折格子の転写模倣を受け取る。前記顔料粒子が該金属への回折模倣から転写された表面模倣を保持していることを特徴とする、各々が少なくとも一つのエンボス模倣付き表面を有している層分化された金属薄片を調製する方法。

2. エンボス模倣付き剥離コーティングが、キャリアーシートの少なくとも一面をエンボス模倣付けし、その場合剥離コーティングの外面上におけるエンボス模倣が該キャリアーシートのエンボス模倣の逆写した模倣であるものとする。キャリアーシートに該キャリアーにより剥離コーティングを被覆すると同時に剥離コーティングの外面上をエンボス模倣付けすること、剥離コーティング層を均一な状態に被覆し、そして該剥離コーティング層の外周が該層がまだ印刷可能な状態にある間にエンボス模倣付けすること、或いはキャリアーシートへの剥離コーティングの被覆に続いて、剥離コーティング層の外周を軟化手段により印刷可能とし、そして該外面をエンボス模倣付けすること公習から選択される少なくとも一つにより提供される請求項1の方法。

3. 剥離コーティング層が0.1〜2.3μm（0.25〜5.0ボンド）剥離コーティング層/キャリアーシート一対の量においてキャリアーシートに被覆され

として被覆され、そして投影キャリアー表面積の平方当たり0.01〜1gの面積分において被覆される請求項9の方法。

11. 金属材料が光学的スタックである請求項9の方法。

12. 金属材料が光学的効果ある材料の複数の層から成るか、或いは光学的に強化しうる多層薄膜-砂スタックである請求項11の方法。

13. (a) キャリアーと、

(b) 機械的に取り可能な光学画像を呈するエンボス模倣付き表面を備える該キャリアー中に保持される顔料粒子であって、光学画像を生成するように回折格子模倣を有する転写されたエンボス模倣表面を有する顔料粒子を含む組成物。

14. 画像がバーコード又はホログラム画像である請求項13の組成物。

15. エンボス模倣が約5,000〜11,000溝/cmを有する請求項14の組成物。

16. 金属皮膜が250〜450Å厚さの量において被覆され、顔料粒子が約25〜50ミクロンの範囲の平均直径寸法を有している請求項15の組成物。